

2次元金属有機フレームワークにおける強相関現象

張 中 岳*

Strongly Correlated Phenomena in 2D Metal-organic Frameworks

Zhongyue ZHANG*

Metal-Organic Frameworks (MOFs) has drawn vast attention for their potential applications in various fields, such as gas separation, catalysis, sensors and drug deliveries. However, these studies concern only the chemical behavior of MOFs and ignored the potential physical emergence. Hence, we initialized the study of strongly correlated phenomena in 2D π -d conjugated MOFs. By using the electrochemical magnetometry as well as the ultralow temperature physical measurements, we successfully observed the delocalized electrons with strong electron correlations in deeply reduced CuTHQ MOF, and a potential Kitaev like behavior in 2D oxalate framework, $[\text{Ce}_2(\text{ox})_3(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, which indicates the existence of strong spin correlation.

1. 研究背景

金属有機構造体 (MOFs) は、ガス分離、触媒、センサー、医薬品の送達など、様々な分野での潜在的な応用についての広範な関心を引き起こしている。しかし、これらの研究は化学の観点に焦点を当て、MOFs の潜在的な物理的特性が十分に研究されていないという問題がある。2次元 π -d 共役 MOF の最近の研究は、MOF を電子および電気化学デバイスに使用するための扉を開き、またエキゾチックな物理現象を持つ MOF の可能性を示した。このレポートでは、2次元 MOFs における強い相関現象を示した2つのトピックについて報告します。すなわち、深く電気化学的に還元された2次元 MOF である CuTHQ における強く相関する電子と、近似 Kitaev 模型の金属オキサレートフレームワークである $[\text{Ce}_2(\text{ox})_3(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ における強く相関するスピンである。これらの結果を用いて、我々は2次元 MOFs を、異常な量子現象を探索するための新しいプレイグラウンドとして示した。

2. 半導体 CuTHQ MOF の電気化学還元における電子構造の変化

CuTHQ は半導体 MOF であり、Li イオン二次電池のカソード活性材料として報告されている。しかしながら、CuTHQ および他の類似の2次元共役 MOF のほとんどの報告された電気化学的メカニズムは、還元生成物が多数のラジカルを持つ深く還元された有機配位子であるという仮定に基づいているが、これは共鳴理論に反している。したがって、これらの2D MOF の電気化学プロセスにおける実際の電子構造とスピン構造の変化をさらに理解するために、定性的および定量的な ESR、磁化率測定を含む一連の *ex situ* 電気化学磁気測定手法を確立した。

得られたデータから、CuTHQ の還元は3つの段階に分けられることがわかりました。第1段階は Cu(II) カチオンの通常の電気化学還元、第2段階は、Cu の d 軌道と有機配位子の分子軌道の両方の貢献による π -d 共役状態の電子充填、第3段階は純粋な有機配位子による電子吸着段階である。さらに、 g -tensor が 2.0 付近にある鋭い ESR 信号の Lorentzian フィットと温度依存性から、この信号が Curie 型局在スピンだけでなく、温度に依存しない広い信号にも寄与されていることがわかる。この広い信号は、電荷が分散したスピンから来ると考えられている。

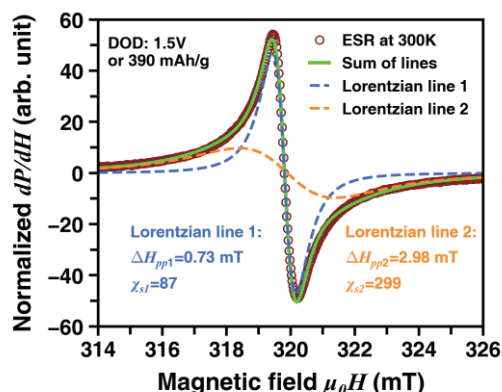


図1 ESRによって明らかになった強く相関したスピン。

一方、定量的な ESR と磁化率測定の方から、有機ラジカルの濃度が 10% を超えることはなく、局在したスピンは主に MOF の欠陥にあることが示唆された。結果として、CuTHQ MOF の構造に基づいて、CuTHQ の電子構造の変化は、電気化学還元においてカゴメスピ格子からハニカムバンド構造への段階的な切り替えであることが結論付けられました。また、深く還元された CuTHQ の電荷貯蔵機構は、グラファイトなどの従来の 2D 材料と非常に類似している。これにより、2次元 MOF が、バンドが大幅にドーピングされたときに強相関現象を持つ興味深い電子材料としてのポテンシャルがあることが明らかになりました。

3. 近似キタエフスピ液体の可能性のある $[\text{Ce}_2(\text{ox})_3(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 。

キタエフモデルは、2次元のハニカム格子上の正確に解ける $S = 1/2$ スピンモデルであり、スピンはマヨラナフェルミオンに分数化され、基底状態でトポジカル量子スピ液体 (QSL) を形成している。キタエフ候補物質の基準は、強いスピン-軌道相互作用を持つ $J_{\text{eff}}=1/2$ スピンで組み立てられたハニカム格子である。物理学者によって広く研究されている材料は、いくつかの複雑なイリジウム酸化物や $\alpha\text{-RuCl}_3$ である。これらの従来の無機塩やセラミックスには、欠陥によってクロスレイヤー相互作用と局所的な磁気秩序が不可避免的に生成され、スピ液体の基底状態が得られず、キタエフ相は外部磁場の存在下でのみ実現することがある。

以前の研究経験に基づくと、Kagome 配列を持つ強相関 2次元 MOF である CuHHTP は、Cu(II) $S = 1/2$ の Kagome ヘイズンバーグ反強磁性量子スピ液体基底状態を示しました。この結果は、適切な構造的トポロジーと金属カチオンの組み合わせを持つ 2次元 MOF から、このような興味深い量子物理的現象を発見することが可能であることを示唆している。同じ戦略を用いて、私たちはハニカム構造を持ち、隣接するスピン間相互作用が短いオキサレート橋によって伝達される 2D オキサレートフレームワークである $[\text{Ce}_2(\text{ox})_3(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ を研究することにしました。MPMS 磁化率測定により、等価な Néel 温度が 40K であることが示唆されましたが、試料を 30mK まで冷却した希釈冷凍機で測定しても、磁気秩序相転移は観測されませんでした。熱容量測定においては、30mK まで低温冷却した状態でも 2次相転移の明確な兆候は観察されず、1K 以下の容量については、容量は $C \propto T^{1.5}$ のべき乗則に従います。より多くの証拠が必要ですが、このスケーリング挙動は、物質のキタエフ常磁性相の理論的に予測された熱容量に一致しています。この結果は、2次元錯体内での強いスピン相関と誘起された量子励起を示しています。今後のこの近似的なキタエフ候補複合体の研究は、低温測定の検証、物質の磁場依存性の解明、H-NMR 研究、単結晶磁化解析に焦点を当てる予定です。

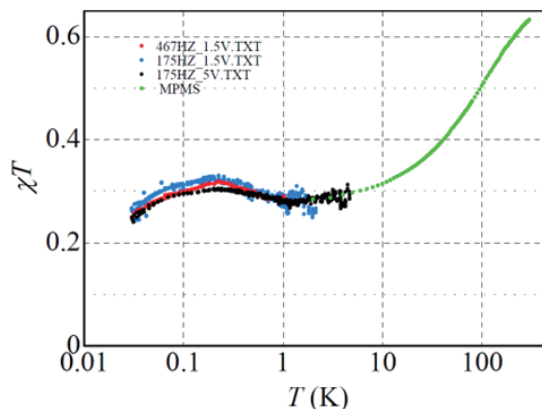


図2 $[\text{Ce}_2(\text{ox})_3(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ の 30 mK までの磁化率。

4. 結論

この研究では、新しい 2次元金属有機フレームワーク (MOF) の電気化学還元によるスピン構造進化と、Kitaev スピ液体候補複合体の物理特性について報告した。結果は、2D MOF がエキゾチックな強く相関した現象を持つ興味深い電子材料である可能性があることを示唆しています。今後の研究では、低温測定の検証、磁場依存性、H-NMR 研究、単結晶磁化解析が必要となる。

REFERENCES

- 1) H. Takagi, T. Takayama, G. Jackeli, G. Khaliullin and S. E. Nagler. *Nat. Rev. Phys.*, **1** (2019) 264-280.
- 2) Y. Misumi, A. Yamaguchi, Z. Zhang, *et al. J. Am. Chem. Soc.*, **142** (2020) 16513-16517.
- 3) Q. Chen, O. Adeniran, Z. F. Liu, Z. Zhang and K. Awaga, *J. Am. Chem. Soc.*, **145** (2023) 1062-1071.